

<p>47413U-M. M12, NIV*,27-10-71.</p> <p>FR-038660.. U34.</p> <p>Procedes Nivoxal. *FR-2158664-Q.</p> <p>, du,</p> <p>C23g-01/00 (15-06-73)...</p> <p>METAL SURFACE TREATMENT BATHS ADDITIVE - FOR ADDITON TO, HYDROCHLORIC AND SULPHURIC ACID BASED BATHS.</p>	<p>M12-A1, 1 70</p>
<p><u>NEW</u></p> <p>Metal pre-treatment bath for cleansing and pickling the surface prior to coating with a metal or plastics protective layer contains an addition of compsn. comprising 5-10% HF, 30-50% $H_3P_2O_5$, 5-10% HCHO, 20-40% nonyl phenol ethylene oxide condensate and 10-20% butyne 1,4 diol. Compsn. is added to the usual bath comprising 30-60% HCl, 10-15% H_2SO_4.</p> <p><u>USE</u></p> <p>For removing grease from and pickling of Al, stainless steel.</p> <p><u>ADVANTAGES</u></p> <p>Increases the surface pickling of the metals; decreases surface cracking of the treated surfaces; prevents attack of the base metal; improves the surface condition</p>	<p>of the treated metal; increases the life of the bath; decreases the surface tension of the baths by about 30-35 dynes/cm.</p> <p><u>DETAILS</u></p> <p>Bath compsn. comprising 30-60% HCl, 10-15% H_2SO_4, 0.2-0.5% HF, 1.5-3.5% H_3PO_4, 0.2-0.8% HCHO, 1-2.5% nonyl phenol ethylene oxide condensate, 0.5-1% butyne 1,4 diol, bal. water, is suitable for degreasing metals, etching Al etc., while a batch contg. 0.01-0.05% HF, 0.04-0.2% H_3PO_4, 0.01-0.05% HCHO, 0.03-0.15% nonyl phenol ethylene oxide condensate and 0.01-0.05% butyne 1,4 diol, is suitable for depassivation and activation of the surfaces of iron, copper etc.</p> <p>47413U</p>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 27 octobre 1971, à 16 h 27 mn.
Date de la décision de délivrance..... 21 mai 1973.
④7 Publication de la délivrance B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 15-6-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 23 g 1/00.

⑦1 Déposant : Société dite : PROCÉDÉS NIVOXAL, résidant en France.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet A. Bouju.

⑤4 Composition pour bains, servant au traitement de surfaces métalliques et bains comportant cette composition.

⑦2 Invention de : Marie-Pierre Dubourg.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne une composition pour
bains, servant au traitement des surfaces métalliques, à base
d'acide chlorhydrique et sulfurique. L'invention vise également
les bains contenant ces compositions, en vue du décapage, dé-
5 graissage, dépassivation et activation chimique des surfaces
métalliques.

Les bains classiques connus, permettant le traitement
des surfaces métalliques, contiennent en général 50 % d'acide
chlorhydrique ou 10 à 15 % d'acide sulfurique et, quelquefois,
10 le mélange de ces deux acides.

Ces bains permettent notamment le décapage des surfaces
métalliques avant de procéder, par exemple, à leur revêtement
par une couche métallique ou synthétique de protection.

Les bains contiennent quelquefois des additifs dont la
15 nature dépend essentiellement du traitement spécifique que l'on
veut appliquer à la surface métallique.

C'est ainsi que l'acide phosphorique est utilisé en
vue de la phosphation et de la passivation des surfaces métal-
liques.

20 Des produits mouillants de diverses natures ont été
utilisés dans de tels bains.

On utilise parfois, comme additifs, des alcools acé-
tyléniques, comme par exemple le butyne 1,4 diol; ces composés,
outre leurs propriétés d'agents mouillants, possèdent un excel-
25 lent pouvoir de brillantage lorsqu'ils sont additionnés aux
bains de galvanoplastie. Les données connues concernant ce
composé ne l'ont jamais mentionné comme inhibiteur d'attaque
acide.

Les bains classiques de décapage de surfaces métalli-
30 ques présentent l'inconvénient de se polluer rapidement par
mise en solution des éléments métalliques provenant du décapage
superficiel.

Par ailleurs, l'action décapante de ces bains se pro-
longe au delà de la couche d'altération superficielle pour
35 attaquer également le métal sous-jacent, d'où un gaspillage
de matière et une fragilisation des surfaces ainsi traitées.

De plus, la tension superficielle de ces bains est
importante ; elle est de l'ordre de 80 à 100 dynes/cm , entraî-
nant ainsi l'obligation de prendre des précautions, du fait de

la toxicité et de l'agressivité des émanations de vapeurs acides.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients et à permettre notamment :

- 5 - d'accroître la vitesse du décapage superficiel des métaux
- de diminuer la fragilisation superficielle des surfaces traitées.
- d'éviter l'attaque du métal de base.
- d'améliorer l'état de surface du métal décapé
- 10 - d'augmenter la longévité du bain de traitement
- de diminuer la tension superficielle des bains acides.

Suivant l'invention, la composition pour bains, servant au traitement de surfaces métalliques, à base d'acide chlorhydrique et / ou sulfurique, contient de l'acide fluo-
15 rhydrique, de l'acide phosphorique, un condensat d'oxyde d'éthylène, de l'aldéhyde formique et du butyne 1,4 diol.

Dans cette composition, l'acide fluorhydrique joue à la fois le rôle d'accélérateur d'attaque et de régénérateur de bain. Il régénère en effet l'acide du bain par oxydation
20 des éléments métalliques passés en solution et précipitation de ces derniers au fond de la cuve contenant le bain.

Le condensat d'oxyde d'éthylène est un produit mouillant. Ce composé a pour effet de réduire l'angle de contact entre les bulles d'hydrogène produites lors de la réaction
25 d'attaque acide et la surface métallique pour forcer celles-ci à se dégager avant qu'elles n'aient atteint une taille susceptible d'engendrer des tensions internes dans le métal et d'entraîner ainsi une fragilisation de ce dernier. Cet effet présente, en outre, l'avantage de permettre d'aboutir
30 à un meilleur état de surface du métal.

L'acide phosphorique utilisé dans la composition agit comme décapant et également comme dégraissant.

L'acide fluorhydrique présent dans le bain empêche la phosphatation et en même temps la passivation de la sur-
35 face métallique.

Le butyne 1,4 diol joue essentiellement le rôle d'inhibiteur d'attaque du métal de base. Cette action inhibitrice s'explique par la formation à la surface du métal décapé d'une fine couche protectrice stoppant ainsi l'attaque

acide.

Cette couche de passivation disparaît spontanément à l'air, par oxydation.

- 5 Cette passivation présente l'avantage d'empêcher sur le métal décapé une adsorption excessive de l'hydrogène produit lors de l'attaque acide.

Cette réduction de dégagement d'hydrogène limite considérablement la tension superficielle des bains; celle-ci est en effet réduite aux environs de 30 à 35 dynes/cm.

- 10 L'aldéhyde formique complète les propriétés dégraissantes du bain, en oxydant les impuretés organiques présentes à la surface du métal.

De préférence, la composition pour bains contient les produits suivants dans les limites de concentration pondérale ci-après :

- 15
- | | |
|-------------------------------|-----------|
| - Acide fluorhydrique | 5 à 10 % |
| - Acide phosphorique | 30 à 50 % |
| - Aldéhyde formique | 5 à 10 % |
| - Condensat d'oxyde | |
| 20 d'éthylène sur nonylphénol | 20 à 40 % |
| - Butyne 1,4 diol | 10 à 20 % |

Selon un autre aspect de l'invention, le bain servant au traitement de surfaces métalliques, à base d'acide chlorhydrique et/ou d'acide sulfurique en solution dans l'eau, contient en outre les produits suivants dans les limites de concentration pondérale ci-après :

- 25
- | | |
|----------------------------|--------------|
| - Acide fluorhydrique | 0,01 à 0,7 % |
| - Acide phosphorique | 0,04 à 4 % |
| - Aldéhyde formique | 0,01 à 0,7 % |
| 30 - Condensat d'oxyde | 0,03 à 3 % |
| d'éthylène sur nonylphénol | |
| - Butyne 1,4 diol | 0,01 à 1,5 % |

- 35 Selon une réalisation préférée de l'invention, le bain notamment destiné au décapage et au dégraissage de métaux contient 30 à 60 % d'acide chlorhydrique et/ou 10 à 15 % d'acide sulfurique et, en outre, les produits suivants dans les limites de concentration ci-après :

- | | |
|-----------------------|-------------|
| - Acide fluorhydrique | 0,2 à 0,5 % |
| - Acide phosphorique | 1,5 à 3,5 % |

- Aldéhyde formique 0,2 à 0,5 %
- Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 1 à 2,5 %
- Butyne 1,4 diol 0,5 à 1 %
- 5 - Eau Complément à 100 %

Selon une caractéristique particulière de l'invention, donnée à titre d'exemple numérique, le bain, notamment destiné au décapage de l'acier inoxydable, contient 50 à 60 % d'acide chlorhydrique et, en outre, les produits suivants dans les concentrations ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,7 %
- Acide phosphorique 4 %
- Aldéhyde formique 0,7 %
- Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 3 %
- 15 - Butyne 1,4 diol 1,5 %
- eau Complément à 100 %

Selon une autre caractéristique particulière de l'invention, le bain, destiné en particulier au dégraissage de l'aluminium contient 10 à 15 % d'acide sulfurique et, en outre, les produits suivants dans les concentrations ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,3 %
- Acide phosphorique 2,5 %
- Aldéhyde formique 0,3 %
- 25 - Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 1,5 %
- Butyne 1,4 diol 0,5 %
- Eau Complément à 100 %

Le bain plus particulièrement destiné au décapage de l'aluminium contient 30 à 50 % d'acide chlorhydrique et, en outre, les produits suivants dans les concentrations ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,3 %
- Acide phosphorique 2,5 %
- Aldéhyde formique 0,3 %
- 35 - Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 1,5 %
- Butyne 1,4 diol 0,5 %
- Eau Complément à 100 %

D'une manière préférée, le bain, destiné à la dépassi-

vation et à l'activation de métaux ou alliages, tels que le fer, le cuivre et le zamak, contient les produits suivants dans les limites de concentration ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,01 à 0,05 %
- Acide phosphorique 0,04 à 0,2 %
- Aldéhyde formique 0,01 à 0,15 %
- Condensat d'oxyde
d'éthylène sur nonylphénol 0,03 à 0,15 %
- Butyne 1,4 diol 0,01 à 0,05 %

L'invention vise encore les produits traités au moyen des bains ci-dessus.

REVENDICATIONS

- 1) - Composition pour bains, servant au traitement de surfaces métalliques, à base d'acide chlorhydrique et/ou d'acide sulfurique en solution dans l'eau, caractérisée en ce qu'elle
- 5 contient de l'acide fluorhydrique, de l'acide phosphorique, un condensat d'oxyde d'éthylène, de l'aldéhyde formique et du butyne 1,4 diol.
- 2) - Composition conforme à la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient les produits suivants, dans les
- 10 limites de concentration pondérale ci-après :
- | | | | | |
|-------------------------------|----|---|----|---|
| - Acide fluorhydrique | 5 | à | 10 | % |
| - Acide phosphorique | 30 | à | 50 | % |
| - Aldéhyde formique | 5 | à | 10 | % |
| - Condensat d'oxyde | | | | |
| 15 d'éthylène sur nonylphénol | 20 | à | 40 | % |
| - Butyne 1,4 diol | 10 | à | 20 | % |
- 3) - Bain, servant au traitement de surfaces métalliques, à base d'acide chlorhydrique et/ou d'acide sulfurique en solution dans l'eau, caractérisé en ce qu'il contient la composition visée
- 20 à l'une des revendications 1 ou 2.
- 4) - Bain conforme à la revendication 3, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, les produits suivants, dans les limites de concentration pondérale ci-après :
- | | | | | |
|----------------------------|------|---|-----|---|
| - Acide fluorhydrique | 0,01 | à | 0,7 | % |
| 25 - Acide phosphorique | 0,04 | à | 4 | % |
| - Aldéhyde formique | 0,01 | à | 0,7 | % |
| - Condensat d'oxyde | | | | |
| d'éthylène sur nonylphénol | 0,03 | à | 3 | % |
| - Butyne 1,4 diol | 0,01 | à | 1,5 | % |
- 30 5) - Bain conforme à la revendication 4, notamment destiné au décapage et au dégraissage de métaux, caractérisé en ce qu'il contient 30 à 60 % d'acide chlorhydrique et/ou 10 à 15 % d'acide sulfurique et, en outre, les produits suivants, dans les limites de concentration ci-après :
- | | | | | |
|----------------------------|-----|---|-----|---|
| 35 - Acide fluorhydrique | 0,2 | à | 0,5 | % |
| - Acide phosphorique | 1,5 | à | 3,5 | % |
| - Aldéhyde formique | 0,2 | à | 0,5 | % |
| - Condensat d'oxyde | | | | |
| d'éthylène sur nonylphénol | 1 | à | 2,5 | % |

- Butyne 1,4 diol 0,5 à 1 %
- Eau Complément à 100 %

5 6) Bain conforme à la revendication 4, notamment destiné au décapage de l'acier inoxydable, caractérisé en ce qu'il contient 50 à 60 % d'acide chlorhydrique et, en outre, les produits suivants, dans les concentrations ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,7 %
- Acide phosphorique 4 %
- Aldéhyde formique 0,7 %
- 10 - Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 3 %
- Butyne 1,4 diol 1,5 %
- Eau Complément à 100 %

15 7) Bain conforme à l'une des revendications 4 ou 5, notamment destiné au dégraissage de l'aluminium, caractérisé en ce qu'il contient 10 à 15 % d'acide sulfurique et, en outre, les produits suivants, dans les concentrations ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,3 %
- Acide phosphorique 2,5 %
- 20 - Aldéhyde formique 0,3 %
- Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 1,5 %
- Butyne 1,4 diol 0,5 %
- Eau Complément à 100 %

25 8) Bain conforme à l'une des revendications 4 ou 5, notamment destiné au décapage de l'aluminium, caractérisé en ce qu'il contient 30 à 50 % d'acide chlorhydrique et, en outre, les produits suivants, dans les concentrations ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,3 %
- 30 - Acide phosphorique 2,5 %
- Aldéhyde formique 0,3 %
- Condensat d'oxyde d'éthylène sur nonylphénol 1,5 %
- Butyne 1,4 diol 0,5 %
- 35 - Eau Complément à 100 %

9) Bain conforme à la revendication 4, notamment destiné à la dépassivation et à l'activation de métaux ou alliages tels que le fer, le cuivre et le zamak, caractérisé en ce qu'il contient les produits suivants, dans les limites de concentra-

tion ci-après :

- Acide fluorhydrique 0,01 à 0,05 %
- Acide phosphorique 0,04 à 0,2 %
- Aldéhyde formique 0,01 à 0,05 %
- 5 - Condensat d'oxyde
d'éthylène sur nonylphénol 0,03 à 0,15 %
- Butyne 1,4 diol 0,01 à 0,05 %

10) Produits traités selon l'un des bains conformes à l'une des revendications 4 à 9.

THIS PAGE BLANK (USPTO)